

## 5. Подготовка образцов для исследования на РЭМ

В рамках предыдущих лекций 1-4 были рассмотрены теоретические основы работы растровых электронных микроскопов. В настоящей лекции будет посвящена исключительно подготовительной работе, которая предшествует помещению образца в микроскоп, а также выбору режимов анализа образцов.

Первое о чем должен задуматься исследователь – это о *размерах* анализируемого образца. Далеко не все образцы могут быть размещены в камере растрового микроскопа. Рекордсменом по размеру камеры и максимальному весу образца, пожалуй, является микроскоп производства Hitachi, в камеру которого можно поместить образец диаметром 300 мм и высотой 110 мм. Обычно, размеры анализируемых объектов должны быть скромнее – высота не более 20 мм диаметр не более 60 мм. На высоту накладываются более серьезные ограничения в случае, если необходимо проводить рентгеноспектральный микроанализ с волновым разрешением.

Ограничения естественным образом накладываются и на минимальный размер анализируемых объектов. Несмотря на то, что электронная микроскопия – это один из методов определения размеров, исследователь должен хотя бы предположить объекты какого размера будут изучены. Это связано как с выбором прибора на котором будет проводиться анализ, так и с выбором метода растровой электронной микроскопии для анализа вещества. В таблице 5.1 приведены паспортные разрешения приборов и их разрешения на реальных объектах.

Таблица 5.1. Соотношения значений паспортных разрешений приборов в сравнении с их практически достигаемым разрешением при анализе реальных объектов.

Тип источника электронов	Паспортное разрешение (золото на углероде)		Разрешение на реальных объектах	
	высокий вакуум	низкий вакуум	высокий вакуум	низкий вакуум
термоэмиссионный катод	5 нм	10 – 15 нм	5-15 нм	15-20 нм
катод с термополевой эмиссией	1 нм	1 нм	2-7 нм	2-10 нм
катод Шоттки	лучше 1 нм	-	1-4 нм	-

Таким образом, с объектов размером более 20-50 нм, еще возможно получение информативных растровых микрофотографий, детали меньше 20-30 нм можно визуализировать с использованием просвечивающих электронных микроскопов.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Указанные размеры получены опытным путем и по нашему мнению соответствуют комфортной работе оператора и приемлемому качеству микрофотографий.

Второй, общий вопрос, которым должен задаться исследователь – *устойчивость* объекта к воздействию ускоренных электронов и в условиях низкого давления. Устойчивость объекта является относительным показателем, так некоторое время назад проводилось изучение возможного разрушения объекта в течение долгого рентгеноспектрального анализа «в точке». Исследователям за ~ 8 часов работы растрового микроскопа с полевой эмиссией удалось локально, в радиусе 50 нм, оплавить объемный образец никеля. Конечно же, для обычного анализа такого долгого времени набора аналитической информации не требуется. Но, если временно опустить вопросы зарядки образца, с указанной проблемой можно столкнуться при анализе полимерных материалов, биологических объектов и лекарств. В последних двух случаях возможно еще и разрушение объектов при помещении их в откаченную камеру микроскопа, однозначно это всегда касается биологических объектов без специальной подготовки. К примеру, если поместить мелкое насекомое в камеру микроскопа, откаченную до высокого вакуума, то его хитиновый покров разрушится внутренним давлением. Поэтому анализ биологических объектов необходимо проводить с компенсацией этого внутреннего давления, для этого микроскоп должен обладать функцией работы в режиме низкого вакуума или естественной среды.

Третье, не менее важное, условие необходимое для проведения электронно-микроскопического анализа – это *электропроводность* исследуемого объекта. На рис. 5.1 представлена зависимость суммарного выхода электронов из образца от ускоряющего напряжения. В случае, если образец электропроводящий, то избыточный отрицательный или положительный заряд на объекте компенсируется его заземлением. Если же образец является диэлектриком, то избыточный заряд скапливается на поверхности образца, что ухудшает качество изображения, а иногда и вовсе не позволяет получить изображение. Можно заметить, что в соответствии с этой зависимостью, для любого вещества можно подобрать такое значение ускоряющего напряжения при котором количество электронов покинувших объект будет равно количеству электронов на него попавших. В этом случае, подходя чисто теоретически, при ускоряющих напряжениях равных  $E_1$  и  $E_2$ , можно анализировать объект без предварительного напыления, однако, на практике это редко удается.

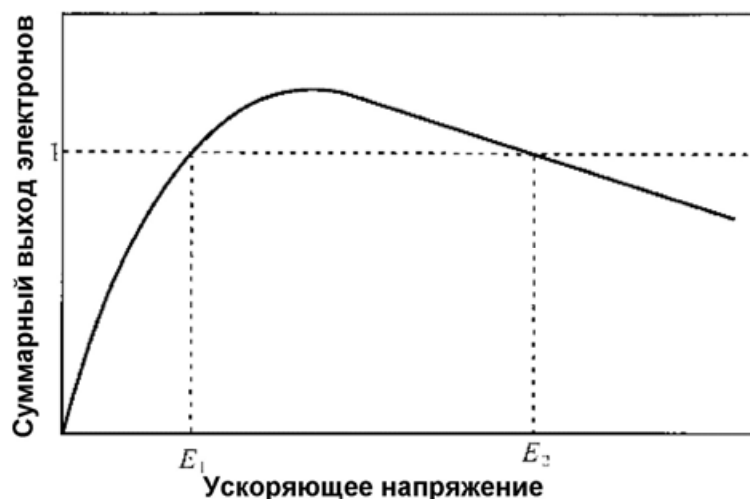


Рис. 5.1. Зависимость суммарного выхода электронов из образца от ускоряющего напряжения

И наконец, для количественного элементного анализа важно *качество поверхности* образца. Поверхность должна быть более или менее гладкой — на площади  $2 \times 2$  мм шероховатость не должна превышать 0,5 мкм.

Перечислив основные требования к анализируемым образцам, перейдем к описанию возможных операций для приведения образца к «удовлетворительной» для анализа форме. Это подразумевает, что вы знаете задачу<sup>2</sup>, решаемую в настоящий момент, а также знаете происхождение объекта и его агрегатное состояние.

Самая простая пробоподготовка осуществляется для электропроводящих и диэлектрических порошков — порошок наносится на двусторонний электропроводный скотч или слой клея. Затем, в случае необходимости, осуществляется напыление на образец проводящей пленки. Подготовленные таким образом образцы подойдут для анализа топографии и размеров частиц, а также качественного элементного состава материала. Анализ суспензии может быть проведен аналогичным образом, только суспензия наносится на гладкую, электропроводящую поверхность, например, кремния.

Гораздо сложнее пробоподготовка *объемных* образцов для решения задачи определения размеров кристаллитов, неоднородностей элементного состава, рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Первое, что чаще всего необходимо сделать — разрезать образец. В настоящее время в мире существует множество компаний, которые производят всевозможные станки для резки материалов. Все эти устройства можно разделить по методу резки: дисковая резка (Рис. 5.2), резка нитью или полотном (Рис. 5.3), резка электрической дугой (Рис. 5.4), ультразвуковая резка (Рис. 5.5) и резка локальным травлением кислотой (Рис. 5.6)<sup>3</sup>. В силу

<sup>2</sup> В рамках данной лекции не будет обсуждаться пробоподготовка образца для решения наиболее распространенных задач, все задачи рассмотреть просто невозможно - их слишком много.

<sup>3</sup> Изображения взяты с сайтов компаний-производителей приборов: [www.struers.ru](http://www.struers.ru), [www.southbaytech.com](http://www.southbaytech.com).

простоты исполнения оборудования и возможности обработки всех известных материалов, чаще всего применяется резка дисками, нитью и ультразвуковая резка. Остальные методы менее распространены из-за специфичных назначений, одно из которых исключение малейших загрязнений образца абразивом и веществами охлаждающих жидкостей.



Рис. 5.2. Устройство для резки диском.

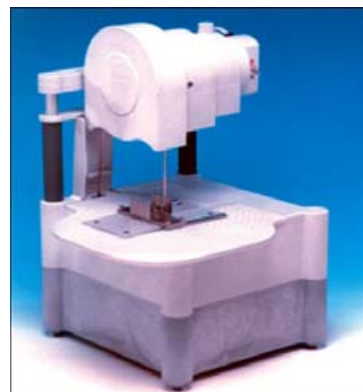


Рис. 5.3. Устройство для резки полотном.



Рис. 5.4. Прибор для искровой резки.



Рис. 5.5. Устройство для резки ультразвуком



Рис. 5.6. Устройство для резки химическим травлением.

После резки следует шлифование образцов. Шлифовальное оборудование производится, обычно, теми же организациями, что и отрезные станки, а для

пробоподготовки образцов к анализу на растровом микроскопе к станкам применяются минимальные требования (Рис. 5.7). Основная задача состоит в правильном подборе абразивных материалов и фетров. Наиболее актуальна при шлифовке аккуратность при смывании частиц предыдущего (более крупного) абразива, это очевидное обстоятельство позволяет сократить время данной стадии подготовки до 10-15 минут на образец. Частота и количество смен абразивного материала подбирается для каждого объекта индивидуально. После шлифования образца его поверхность необходимо очистить от частиц абразива, например в ультразвуковой ванне.



Рис. 5.7. Миниатюрный шлифовальный станок..

Если образец электропроводящий, то после такой обработки на нем уже можно сделать рентгеноспектральный микроанализ (определение элементного состава) и получить изображение в обратно рассеянных электронах (определение неоднородностей по составу). Подготовленный образец будет также «условно» пригоден и для получения картин каналирования обратно рассеянных электронов (определение разориентации зерен, фазовый анализ) и получения изображений во вторичных электронах (анализ размеров кристаллитов и мелких включений). «Условная» пригодность объясняется наличием разориентированного приповерхностного слоя (Рис. 5.8) образующегося в процессе шлифования. Глубина слоя с разрушенной структурой зависит от выбранного абразива и силы нажима на образец, правильный выбор режима шлифования позволяет минимизировать влияние на качество изображения<sup>4</sup>. Это возможно не для всех материалов, поэтому разработаны дополнительные методы очистки поверхности - химическая, электролитическая и ионная полировка. В процессе такой обработки разориентированный слой удаляется без механического взаимодействия.

<sup>4</sup> [http://www.edax.com/snippet.cfm?Snippet\\_Id=1452](http://www.edax.com/snippet.cfm?Snippet_Id=1452)

Для некоторых видов керамических и металлических материалов возможна визуализация границ зерен без применения сложного оборудования для финишной полировки – это химическое травление поверхности и термотравление. Оба метода основаны на том, что материал на границе зерна более дефектен и реакционноспособен. Подбор реагентов для химического травления осуществляется в соответствии со свойствами материала, а термотравление обычно реализуется посредством кратковременной выдержки материала при температуре 0,7 – 0,8 от его температуры плавления (Рис. 5.9).

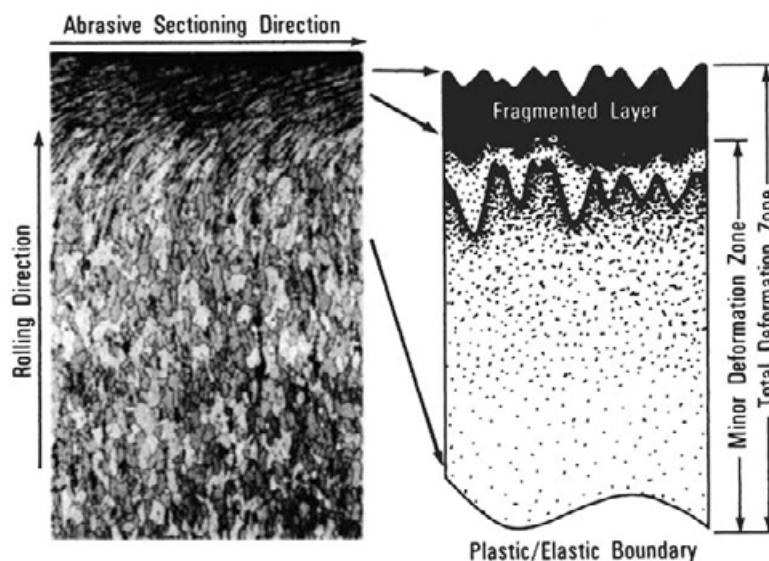


Рис. 5.8. Образование разупорядоченного приповерхностного слоя в процессе шлифования образца.

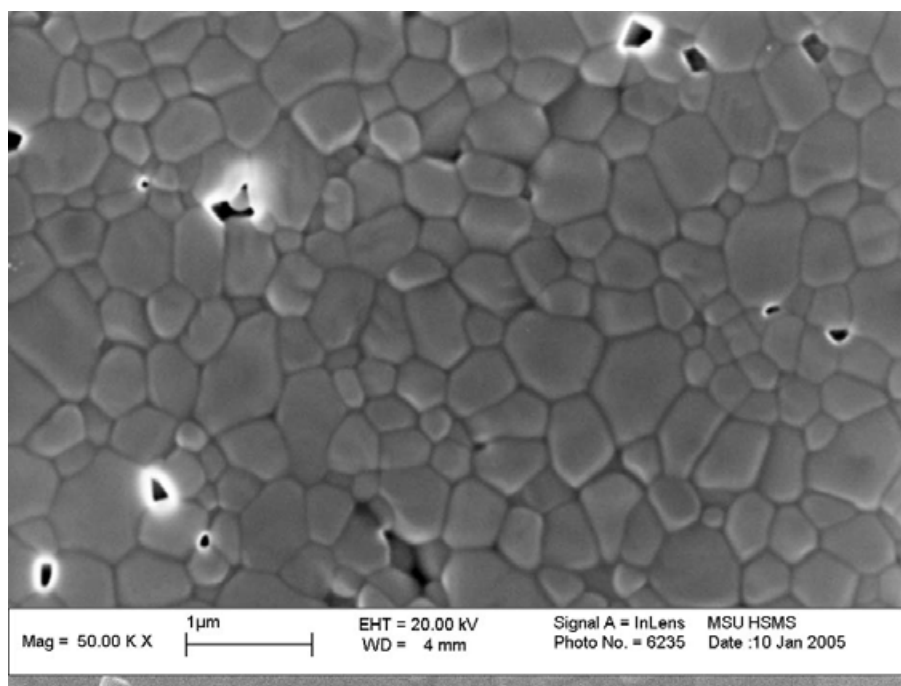


Рис. 5.9. Микрофотография полученная во вторичных электронах с образца фосфатной керамики, подвергнутой термотравлению (проведено напыление проводящей пленки).

В случае электропроводящего образца на этом подготовка заканчивается, а вот на поверхность диэлектрика придется напылить еще и проводящую пленку. На рис. 5.10 показаны эффекты, возникающие в процессе анализа образца – диэлектрика в режиме высокого вакуума и без напыления проводящей пленки, а на рис. 5.11 схематически показан эффект такого напыления. В качестве материала для напыления электропроводящей пленки может подойти практически любой материал. А наибольшее распространение получили методы температурного и магнетронного (ионного) напыления пленок. Основные критерии выбора материала и метода напыления следующие:

- частицы напыляемого материала должны быть мельче анализируемых деталей (обычно, такие материалы обладают высокими температурами плавления);
- проводящая пленка должна обладать хорошими эмиссионными свойствами (атомная масса элемента должна быть большой);
- для осуществления количественного рентгеноспектрального микроанализа пленка материала не должна поглощать большого количества рентгеновского излучения, должна быть однородной по толщине и составу (атомная масса элемента должна быть не большой, а напыление пленки должно осуществляться в вакууме или атмосфере газа высокой чистоты).

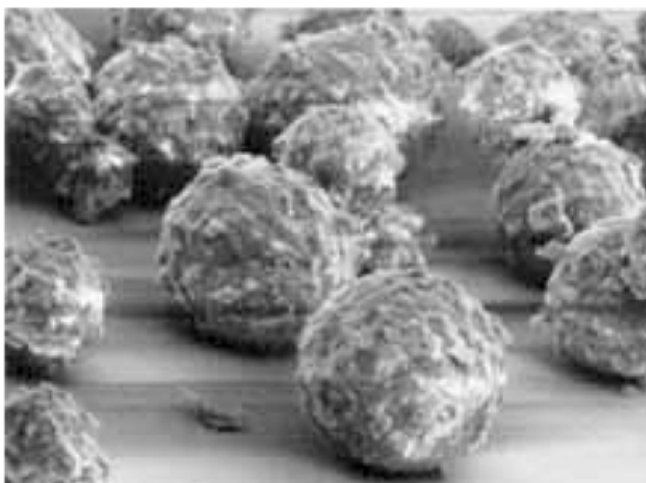


Рис. 5.10. Продольные линии на изображении, которые вызваны зарядкой образца.

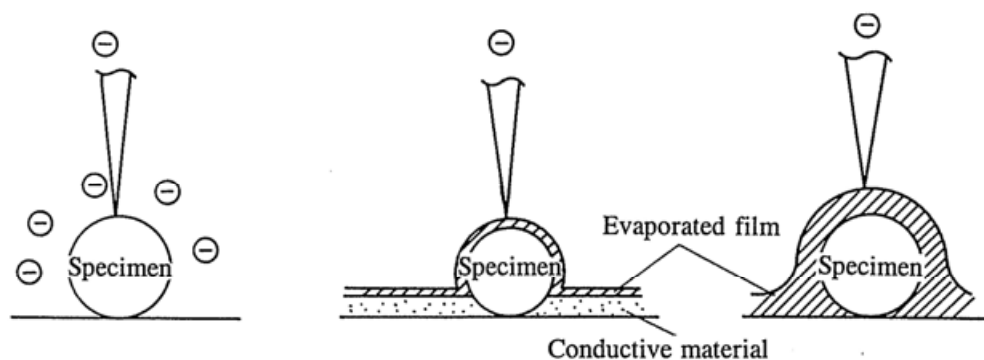


Рис. 5.11. Снятие эффекта зарядки образца напылением проводящей пленки.

В соответствии со сформулированными критериями, для напыления проводящих пленок, их можно разделить на два целевых направления для решения задач:

1) получения изображений во вторичных электронах и анализа топографии объектов (большая атомная масса компонента пленки для высокой интенсивности вторичных электронов);

2) определения элементного состава, получения изображений каналирования обратно рассеянных электронов (маленькая атомная масса компонента пленки для уменьшения поглощения излучения, выходящего из образца).

Методы напыления проводящих пленок для различных применений, в том числе и для подготовки образцов на РЭМ, были отработаны в середине прошлого века. И материалы пленок были подобраны экспериментальным путем. Так для получения картин высокого разрешения используют магнетронное распыление в высоком вакууме никеля, титана, тантала, вольфрама, сплава платины/палладия. Проще, с точки зрения условий, обстоит дело с напылением золота, платины, серебра, но напыление этими металлами приводит к образованию неравномерной пленки которая вносит значительное изменение топографии объекта, заметное при увеличениях более  $\times 50000$ . Для осуществления микроанализа подходит напыление алюминием в условиях высокого вакуума и термическое или магнетронное напыление углерода. Последнее наибольшим образом подходит для подготовки образца к изучению элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа, вследствие равномерного слоя и небольшого поглощения рентгеновского излучения.

Зачастую исследователь должен решить задачу определения элементного состава материала или получения изображения сечения сравнительно небольших объектов, размером 0,1 – 1,5 мм. В таком случае применяется метод заливки образца в эпоксидную смолу (для легкоплавких материалов) или сплав Вуда (для материалов с высокой температурой плавления). Затем осуществляют шлифовку материала и, в случае необходимости, осуществляют напыление проводящей пленки. На рис. 5.13 приведен пример анализа распределения элементов в базальтовом волокне толщиной 5 мкм, волокно было залито в эпоксидную смолу, на его поверхность напылена пленка углерода, а анализ проводился при ускоряющем напряжении 10 кВ.



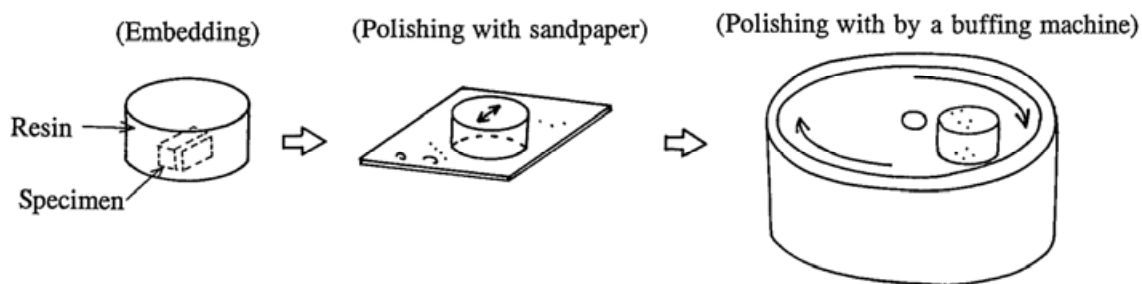


Рис. 5.12. Приготовление шлифов образца небольших размеров.

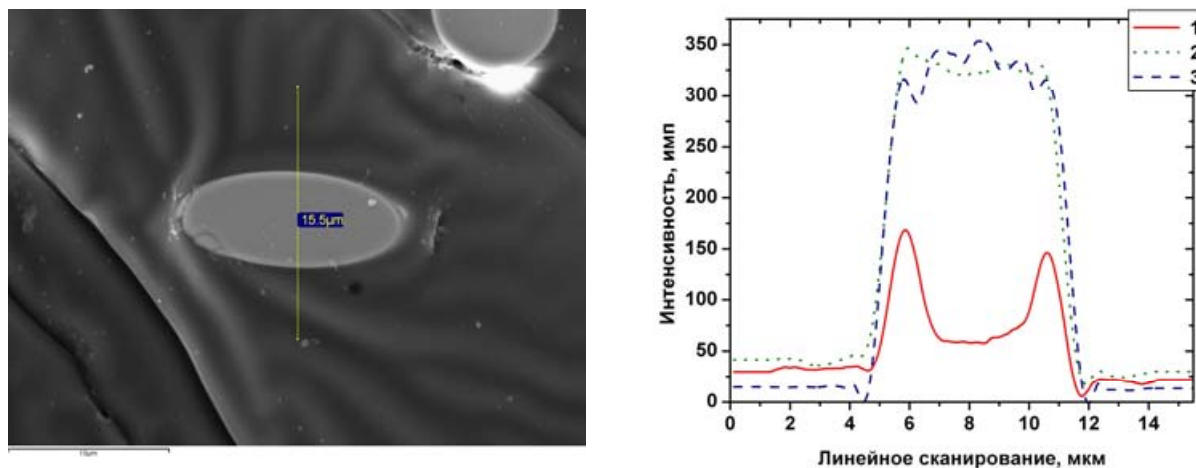


Рис. 5.13. Микрофотография шлифа базальтового волокна во вторичных электронах (слева) и распределение элементов по диаметру волокна (справа): 1 – Na, 2 – Ca, 3 - Mg.

Аналогичного результата можно добиться микротомированием образцов залитых в специальные составы. Суть метода заключается в, «нарезке» образца стекляннм или алмазным ножом на микротоме (Рис. 5.14.).

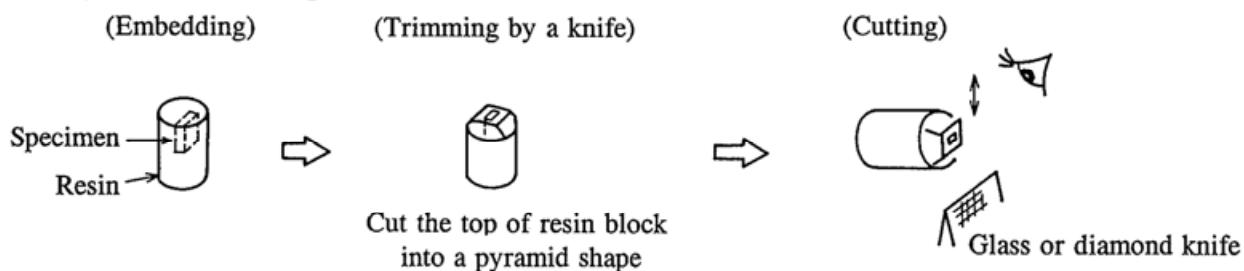


Рис. 5.14. Микротомирование образца.

Полученный таким образом объект помещается на двусторонний проводящий скотч, и в случае необходимости, на его поверхность наносят электропроводящую пленку.

Следует уделить внимание и подготовке биологических объектов. Так ранее были разработаны методики подготовки образцов сушкой вблизи критической точки плавления воды. В настоящее время, эти методики практически не применяются вследствие развития анализа образцов в режиме низкого вакуума и естественной среды. Таким образом, не

требуется сушки в специальных условиях и напыления проводящего слоя, а вся пробоподготовка сводится к нанесению объекта на углеродный электропроводящий скотч.

### Контрольные вопросы

1. Какие характеристики объекта необходимо знать для проведения электронно-микроскопического анализа хорошего качества?
2. Можно ли получить качественное изображение диэлектрического образца без напыления проводящей пленки?
3. Чем обусловлен выбор материала и метода напыления электропроводящей пленки?
4. Как и зачем удаляют разориентированный слой после механического шлифования?

### Задания для самостоятельной работы

1. Можно ли проводить анализ элементного состава биологического объекта?
2. В каком случае напыление вольфрамом будет меньше влиять на результаты рентгеноспектрального микроанализа 1) смеси силиката натрия и оксида магния или 2) смеси силиката кальция и оксида титана (энергии электронных переходов можно узнать на сайте [http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic\\_Table/X-ray\\_Elements.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html))?
3. До какой температуры необходимо охладить влажный образец, чтобы его можно было анализировать при давлении азота в камере микроскопа 70 Па (см. табличные данные)?

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА (мм рт. ст.) В РАВНОВЕСИИ  
С О ЛЬДОМ

Де- сятки	Температура, °C									
	Единицы									
	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0
-50	0,008	0,009	0,011	0,013	0,015	0,017	0,019	0,022	0,025	0,029
-40	0,033	0,037	0,042	0,047	0,052	0,058	0,066	0,074	0,083	0,093
-30	0,105	0,119	0,134	0,150	0,167	0,185	0,205	0,227	0,252	0,280
-20	0,311	0,345	0,383	0,425	0,471	0,521	0,576	0,636	0,701	0,772
-10	0,850	0,935	1,027	1,123	1,238	1,357	1,486	1,627	1,780	1,946
0	2,125	2,321	2,532	2,761	3,008	3,276	3,566	3,879	4,216	4,579

4. Чем можно объяснить значительное ухудшение разрешения микрофотографий образцов в режиме низкого вакуума?

### Рекомендуемая литература

1. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 2, стр. 162-317.
2. М. Беккерт, Х. Клемм. Способы металлографического травления. Справочник. / Перевод с нем. Н.И. Туркиной и Е.Я. Капуткина, Москва, Металлургия, 1988, 400 с.

3. <http://www.southbaytech.com/appnotes/91%20Ion%20Beam%20Sputtering%20Practical%20Applications%20to%20Electron%20Microscopy.pdf>
4. <http://www.southbaytech.com/appnotes/92%20Evaluating%20Surface%20Roughness%20of%20Ion%20Beam%20Sputtered%20Iridium%20Using%20a%20Large%20Area%20Stage.pdf>
5. <http://www.southbaytech.com/appnotes/110%20-X%20Prep%20of%20CEO2%20films%20on%20NiW%20.PDF>
6. [http://www.leco.com/resources/application\\_note\\_subs/metallography\\_met\\_tips.htm](http://www.leco.com/resources/application_note_subs/metallography_met_tips.htm)
7. [http://www.fischione.com/product\\_support/index.asp#literature](http://www.fischione.com/product_support/index.asp#literature)
8. [http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_Download/Default.aspx?EntryId=257](http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=257)
9. [http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_Download/Default.aspx?EntryId=1](http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=1)